

Охрана окружающей среды

УДК 66.074.5+662.613.13

Вольчин И.А., Карацуба А.С., Руденко Л.Н.*Институт угольных энерготехнологий НАН Украины, Киев*

Применимость диоксида марганца для очистки дымовых газов

Приведены результаты экспериментальных исследований процесса абсорбции диоксида серы на лабораторной установке мокрой очистки газов барботажного типа, в которых диоксид марганца использовался в качестве сорбента или катализатора. Показано, что скорость процесса мокрой сероочистки на базе MnO_2 как сорбента намного ниже, чем мокрой известняковой десульфуризации, а наличие иона Mn^{2+} в растворе как продукта диссоциации сульфата марганца приводит к каталитическому окислению сернистой кислоты в серную кислоту кислородом, проникающим в раствор из газового потока. Этот эффект проявляется при низких значениях рН раствора.

Ключевые слова: диоксид серы, диоксид марганца, абсорбция, сорбент, катализатор.

Наведено результати експериментальних досліджень процесу абсорбції діоксиду сірки на лабораторній установці мокрої очищення газів барботажного типу, в яких діоксид марганцю використовувався як сорбент або каталізатор. Показано, що швидкість процесу мокрої сіркоочистки на базі MnO_2 як сорбенту набагато нижче, ніж мокрої вапнякової десульфуризації, а наявність іона Mn^{2+} у розчині як продукту дисоціації сульфату марганцю призводить до каталітичного окиснення сірчистої кислоти у сірчану кислоту киснем, що проникає у розчин з газового потоку. Цей ефект виявляється при низьких значеннях рН розчину.

Ключові слова: діоксид сірки, діоксид марганцю, абсорбція, сорбент, каталізатор.

С 1 февраля 2011 г. Украина стала членом Европейского энергетического сообщества, в связи с чем после 31 декабря 2017 г. она должна выполнять жесткие требования европейской Директивы 2001/80/ЕС по ограничению выбросов некоторых загрязняющих веществ для больших топливосжигающих (теплосиловых) установок [1], а именно: твердых частиц, диоксида серы и оксидов азота (NO и NO_2).

Поскольку на существующих энергоблоках ТЭС установки десульфуризации дымовых газов отсутствуют, а выходная концентрация диоксида серы определяется сернистостью топлива и нахо-

дится в пределах 3000–7000 мг/м³, то для соблюдения украинских перспективных технологических нормативов допустимых выбросов SO_2 [2], соответствующих Директиве 2001/80/ЕС, следует дымовые газы подвергнуть сероочистке с эффективностью 92–95 %.

Главный принцип очистки дымовых газов состоит в преобразовании загрязняющих веществ в субстанции, которые не загрязняют атмосферный воздух или поддаются безопасной переработке в жидкой или твердой фазе. Методы очистки зависят прежде всего от физико-химических характеристик самих загрязняющих веществ.

В теплоэнергетике развитых стран мира проблемой снижения выбросов загрязняющих веществ в воздух активно занимаются более 40 лет. Опубликовано большое количество обзоров промышленных технологий серо-, азото- и пылеочистки, например, [3–5] и публикуются результаты новых исследований процессов очистки дымовых газов. Это свидетельствует о том, что проблема далека от оптимального решения и существуют возможности для дальнейшего совершенствования методов очистки.

Для интенсификации и удешевления известных технологий исследуются недорогие добавки, которые увеличивают скорость процесса за счет ускорения перехода из одной фазы в другую (например, растворения) или каталитического воздействия.

В работе [6] приведены результаты исследования влияния добавки органических кислот в суспензию известняка как сорбента в схеме мокрой десульфуризации на скорость растворения карбоната кальция и, в конечном итоге, на степень очистки дымовых газов. В качестве источника органических кислот (более сильных, чем угольная кислота, и более слабых, чем сернистая) могут быть использованы отходы химических производств. В результате получено, что степень очистки от SO_2 при использовании суспензии измельченного известняка с добавкой органических кислот такая же, как при использовании суспензии молотого известняка без добавок, а на мелкий размол известняка тратится втрое больше электроэнергии, чем на измельчение.

В качестве добавки может быть использован MnO_2 как главный компонент пиролюзита, концентрата марганцевой руды. Данное вещество связывает SO_2 , образуя MnSO_4 . Кроме того, возможность использования диоксида марганца в качестве катализатора процесса окисления SO_2 в SO_3 в растворе исследовалась в начале 1950-х гг. с целью получения серной кислоты из отходящих газов металлургических производств [7, 8]. Результаты показали, что из отходящих газов, содержащих до 6,0 % (или 60000 млн^{-1}) сернистого ангидрида, можно получить 20 %-й раствор серной кислоты. В дымовых газах угольных ТЭС объемная концентрация диоксида серы после котла намного ниже и составляет максимально 3000 млн^{-1} .

Исследование суспензии пиролюзита в барботажном реакторе как сорбента мокрой десульфуризации с последующей очисткой полученной суспензии в качестве субпродукта до выделения MnSO_4 в виде товарного продукта описано в работе [9]. Показано, что диоксид

марганца при непрерывной работе реактора превращается в сульфат марганца согласно стехиометрическим соотношениям: выход MnSO_4 пропорционален содержанию MnO_2 в пиролюзите и его массовому расходу. Достигнутая эффективность мокрой сероочистки составляла 81–91 %. Она во многом зависит от соотношения скорости экстракции марганца из твердых частиц в раствор и скорости растворения диоксида серы в жидкости. Чем дольше частицы пиролюзита будут пребывать в реакционном объеме и больше их количество, тем выше концентрация иона Mn^{2+} и степень связывания диоксида серы.

Компания EnviroScrub представила сухой технологический процесс Pahlman как двухстадийный замкнутый цикл газоочистки [10]. На первом этапе осуществляется улавливание оксидов серы и азота, а также ртути с применением сорбента пальманита (Pahlmanite) — сухого черного порошка патентованного состава с высоким содержанием MnO_2 . Процесс улавливания проводится при введении сухого пылеобразного сорбента в реактор в диапазоне температур от температуры окружающей среды (комнатной) до $160 \text{ }^\circ\text{C}$. На втором этапе осуществляется регенерация сорбента из продуктов MnSO_4 и $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ в водном растворе соответствующих реагентов. Далее сорбент высушивается и возвращается в технологический цикл. Эта технология показала высокие значения степени улавливания оксидов серы и азота (более 95 %) в пилотных экспериментах, однако она более 10 лет находится на ранней стадии разработки, и требуется проведение полномасштабных опытов для получения оценки ее эффективности.

Украина имеет значительные запасы марганцевой руды, основным компонентом которой является диоксид марганца. Поэтому для энергетики Украины вопрос связывания диоксида серы с помощью пиролюзита представляет определенный интерес. Кроме того, открытым остается вопрос влияния диоксида марганца в качестве добавки к основному сорбенту, например, известняку на связывание диоксида серы в процессах сероочистки, в том числе каталитический эффект.

С этой целью был проведен цикл экспериментов на лабораторной установке мокрой очистки газов барботажного типа, созданной сотрудниками Института угольных энерготехнологий НАНУ (рис.1). Объем реактора 100 мл.

Во время опытов исследовались процесс абсорбции диоксида серы и изменение химического состава водного раствора сорбента от начала и практически до полного прекращения реак-

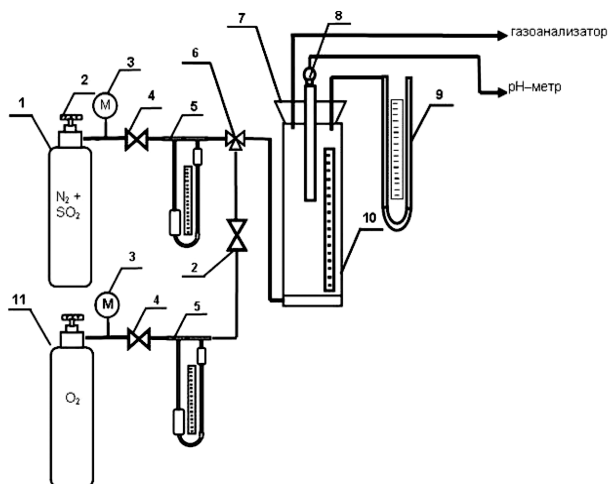


Рис.1. Схема лабораторной установки мокрой десульфурзации: 1 – баллон газовой смеси $\text{SO}_2 + \text{N}_2$; 2 – кран; 3 – манометр; 4 – кран – регулятор; 5 – расходомер (реометр); 6 – трехходовой кран; 7 – пробка резиновая; 8 – электрод для измерения pH; 9 – манометр водяной; 10 – барботер; 11 – баллон газовый O_2 .

ции, а также влияние на ход процесса абсорбции примесей кислорода в газовом потоке и ионов марганца в растворе. Методика предусматривала проведение трех серий экспериментов, в каждой из которых менялся только один параметр по сравнению с предыдущей. Сравнение результатов давало возможность оценить влияние этого параметра. Такой подход позволяет проследить последовательность реакций в зависимости от количества поглощенного в реакторе диоксида серы.

В ходе экспериментов измерялись текущие значения выходной концентрации диоксида серы и диоксида углерода с помощью газоанализатора и pH раствора во времени с помощью иономера в режиме on-line при пропускании через экспериментальный реактор газовой смеси известного состава с использованием разных сорбентов. По газовой фазе данная лабораторная модель представляет собой реактор идеального вытеснения, по жидкой – реактор идеального перемешивания. Время контакта «газ – жидкость» равно времени всплытия пузырька. Близкие по конструкции установки описаны в работах [6, 11].

Для уменьшения влияния посторонних примесей эксперименты проводились с химически чистыми реагентами (сорбентами). В качестве сорбентов использовались дистиллированная вода или суспензии порошкообразных компонентов: MnO_2 (концентрацией 0,002 моль/л по активному веществу); MnO_2 (0,05 моль/л); $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (0,05 моль/л); CaCO_3 (0,05 моль/л). При исследовании влияния диоксида марганца в качес-

ве добавки к основному сорбенту к суспензии извести и карбоната кальция добавлялся диоксид марганца в количестве 0,002 моль/л.

В качестве модельного дымового газа использовалась либо смесь N_2 и SO_2 с известным объемным содержанием сернистого ангидрида, либо указанная смесь азота и сернистого ангидрида с кислородом, подача которого осуществлялась по отдельному каналу (см. рис.1). Расход газов измерялся с помощью реометров и поддерживался постоянным во время проведения эксперимента. Расход смеси N_2 и SO_2 в большинстве опытов составлял 2 л/мин. В экспериментах с добавлением кислорода в газовый поток концентрация O_2 устанавливалась на уровне 6 %.

Газообразный диоксид серы относительно хорошо растворяется в воде и образует сернистую кислоту:



с константой Генри $K_{\text{HS}} = 1,6$ моль/(л·бар) при 25 °С.

Реакция взаимодействия с водой обратима, поэтому сернистая кислота может существовать только в разбавленных водных растворах, в свободном виде она не выделена. Поскольку сернистая кислота двухосновная, то она диссоциирует ступенчато до ионов бисульфита:



с константой равновесия K_{S1} , равной $1,58 \cdot 10^{-2}$ при 25 °С:



где [XX] – концентрация субстанции XX в растворе, моль/л.

Затем до ионов сульфита:



с константой равновесия K_{S2} , равной $6,31 \cdot 10^{-8}$ при 25 °С:



Таким образом, при прохождении через слой воды газовой смеси, содержащей диоксид серы и не содержащей кислорода, в растворе будут в наличии сернистая кислота, ионы бисульфита и сульфита.

Смена состава раствора в процессе абсорбции может быть выражена через относительное количество молекул свободной кислоты и всех ее анионных форм в виде функции pH [12].

Согласно материальному балансу, суммарная концентрация составит

$$c = [\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}],$$

а доля каждой формы определится соотношениями $\alpha_0 = [\text{H}_2\text{SO}_3]/c$; $\alpha_1 = [\text{HSO}_3^-]/c$; $\alpha_2 = [\text{SO}_3^{2-}]/c$.

На рис.2 показано соотношения между тремя составляющими поглощенного в воде диоксида серы в зависимости от pH раствора. Поскольку равновесное давление диоксида серы над жидкостью связано по закону Генри с концентрацией именно сернистой кислоты в растворе, то для роста эффективности улавливания SO_2 следует повысить долю бисульфита и сульфита в растворе посредством поддержания уровня pH не ниже 4.

На рис.3 представлены кривые поглощения диоксида серы в барботере $\text{SO}_2^{\text{вх}}/\text{SO}_2^{\text{вых}}$ и изменения pH (концентрации ионов водорода H^+ в растворе) в зависимости от количества связанного в реакторе за время эксперимента ΣSO_2 при использовании в качестве сорбента диоксида марганца (кривые 1, 2), карбоната кальция (кривая 3) и дистиллированной воды (кривая 4). Исходная газовая смесь не содержала O_2 . После начала подачи газового потока в барботер во всех экспериментах наблюдался период времени, когда выходная концентрация SO_2 практически была равна нулю (полное поглощение). Длительность этого периода зависела от состава суспензии или раствора сорбента. В случае использования в качестве сорбента чистой дистиллированной воды этот период был самым коротким (кривая 4).

В ходе экспериментов по поглощению диоксида серы дистиллированной водой происходит накопление сернистой кислоты в растворе, а также, согласно уравнениям (1) и (2), увеличение концентрации ионов водорода в растворе. Это приводит к падению pH раствора, увеличе-

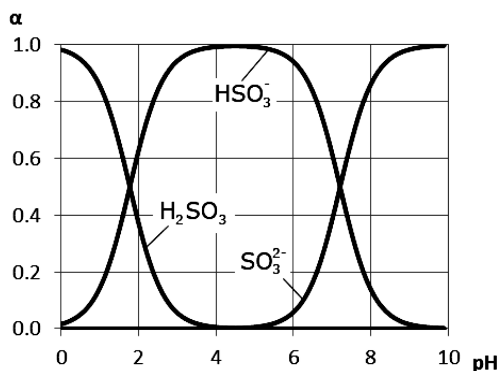


Рис.2. Распределение растворенного SO_2 в воде в зависимости от уровня pH [12].

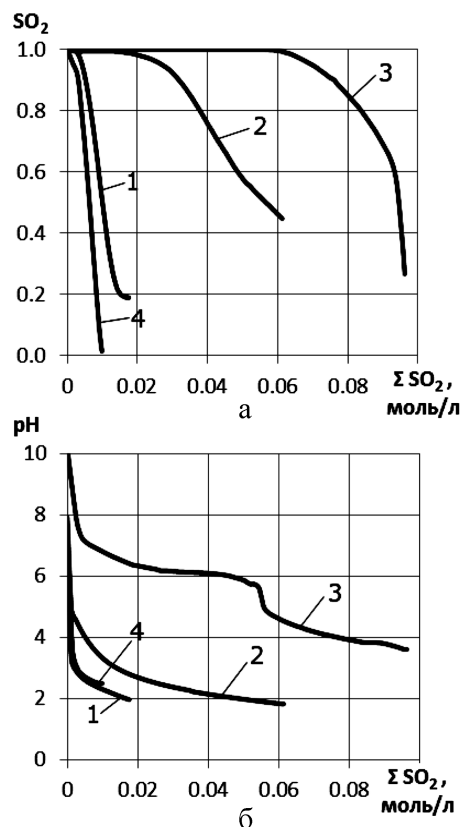


Рис.3. Абсорбция SO_2 (а) и изменение pH раствора (б) без добавки кислорода из газа $\text{N}_2 + \text{SO}_2$ разными сорбентами: 1 — MnO_2 (0,002 моль/л); 2 — MnO_2 (0,05 моль/л); 3 — CaCO_3 (0,05 моль/л); 4 — H_2O .

нию доли сернистой кислоты и снижению поглощения диоксида серы. Выходная концентрация диоксида серы асимптотически приближается к исходной.

При использовании в качестве сорбента диоксида марганца pH исходной суспензии практически не превышает 7. Это связано с низкой степенью экстракции иона Mn^{2+} из твердой частицы в раствор без присутствия кислот. В начале опытов суспензия диоксида марганца имеет черный цвет, с течением времени он становится коричневым, а в конце получается прозрачный раствор, то есть происходит полное растворение MnO_2 .

Вблизи поверхности частиц пиролюзита происходит окислительно-восстановительная реакция с образованием водорастворимого сульфата марганца:



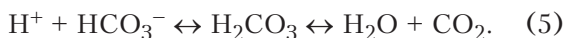
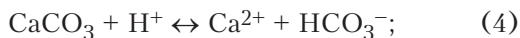
Скорость реакции (3) низкая, поэтому количество поглощенного диоксида серы определяется количеством диоксида марганца в суспензии. Чем больше диоксида марганца в сус-

пензии и ниже скорость подачи газовой смеси (расход газообразного диоксида серы), тем дольше период времени, когда выходная концентрация диоксида серы практически нулевая.

Характер поглощения диоксида серы при концентрации MnO_2 в суспензии 0,002 моль/л близок к таковому для дистиллированной воды. После полного использования диоксида марганца как сорбента наблюдается быстрый рост выходной концентрации диоксида серы до уровня 0,8 от исходной, пока pH раствора не станет ниже 2,0, то есть происходит простое растворение диоксида серы в дистиллированной воде.

Скорость нарастания концентрации SO_2 при концентрации MnO_2 в суспензии 0,05 моль/л гораздо ниже, что объясняется прежде всего большей поверхностью реагирования.

Карбонат кальция хорошо растворяется кислотами с выходом углекислого газа [12]:



Основное растворение карбоната кальция и связывание соединений серы в мокрых известняковых методах происходит в диапазоне pH от 4,5 до 6, когда концентрация протонов H^+ высока, а равновесное давление сернистого ангидрида очень мало. Скорость процесса определяется скоростью массопереноса газа через границу «газ — жидкость». Поэтому наблюдается постепенное снижение pH раствора при нулевой выходной концентрации SO_2 до момента, когда полностью израсходуется карбонат кальция по реакции (4) и закончится выделение CO_2 по реакции (5).

Порошкообразный карбонат кальция (мел) намного эффективнее связывает диоксид серы, чем диоксид марганца. Исходная суспензия карбоната кальция обеспечивает pH раствора на уровне 10,0 из-за низкой его растворимости (14 мг/л).

Растворенный карбонат кальция диссоциирует по уравнениям:

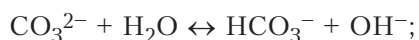
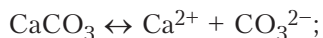
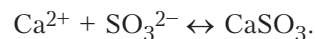
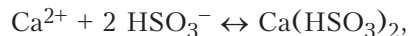


График изменения pH раствора в процессе эксперимента для этого сорбента представляет собой кривую титрования, на которой скачки pH указывают моменты изменения его состава, например, полное срабатывание первичного сорбента. Первая ступень падения pH раствора

связана с реагированием ионов OH^- раствора и ионов H^+ , образовавшимся по реакциям (1) и (2). Ион Ca^{2+} с ионом SO_3^{2-} образуют сульфит кальция, который выпадает в осадок:



Возможно также образование водорастворимого бисульфита кальция:



который частично диссоциирует на Ca^{2+} и HSO_3^- .

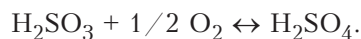
Образовавшийся ион CO_3^{2-} при реагировании с протонами H^+ при снижении уровня pH превращается в воду и углекислый газ по реакциям (4) и (5).

При дальнейшем поступлении сернистого ангидрида в раствор и снижении уровня pH будут происходить растворение твердого сульфита кальция и его конверсия в бисульфит:



Рис.3 показывает, что диоксид марганца не способен конкурировать с порошкообразным карбонатом кальция в качестве сорбента, не говоря о таких более реакционных сорбентах, как гашеная известь, сода, аммиачная вода. Опыты с добавкой к основному сорбенту 0,002 г/л MnO_2 показали полную идентичность данных с экспериментами без такой добавки марганца. Поэтому в газовой среде, не содержащей кислорода, добавка диоксида марганца к основному сорбенту нецелесообразна.

На рис.4 представлены данные по поглощению диоксида серы сорбентами MnO_2 (кривые 1, 2) и $CaCO_3$ (кривая 3) при наличии в газовом потоке 6 % кислорода. Кривая 4 описывает абсорбцию SO_2 суспензией $CaCO_3$ с добавкой 0,002 г/л MnO_2 . При использовании суспензии MnO_2 концентрацией 0,002 г/л для поглощения газового потока, содержащего диоксид серы и кислород, наблюдаются те же процессы, что и без наличия в газе кислорода. Однако изменение характера роста выходной концентрации диоксида серы (кривая 1) при достижении ее значения на уровне 0,4 от начальной концентрации SO_2 свидетельствует о действии дополнительного процесса, то есть окисления сернистой кислоты в серную:



Эта реакция происходит при низких значениях pH в присутствии иона Mn^{2+} как катализатора в растворе. Особенно это было видно в опытах с MnO_2 концентрацией 0,05 г/л в поглощающей суспензии, когда в присутствии

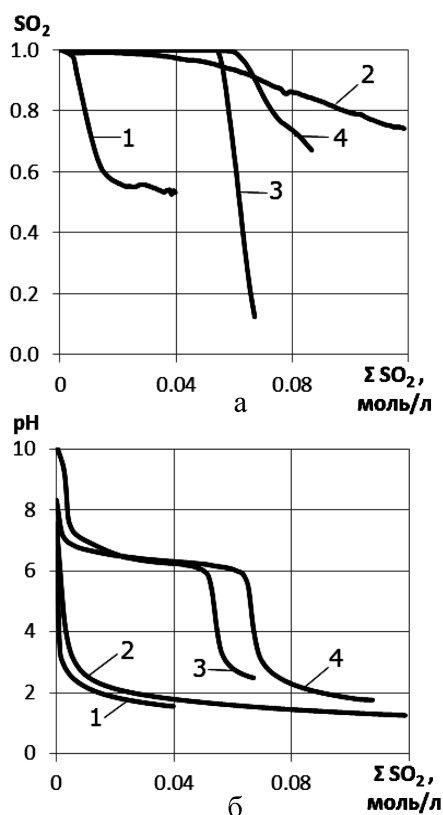
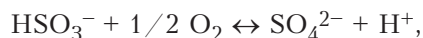


Рис.4. Абсорбция SO_2 (а) и изменение pH раствора (б) с добавкой кислорода из газа $\text{N}_2 + \text{SO}_2 + \text{O}_2$ разными сорбентами: 1 – MnO_2 (0,002 моль/л); 2 – MnO_2 (0,05 моль/л); 3 – CaCO_3 (0,05 моль/л); 4 – CaCO_3 (0,05 моль/л) + MnO_2 (0,002 моль/л).

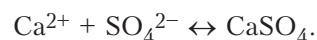
кислорода при большом начальном количестве MnO_2 наблюдался медленный постепенный рост выходной концентрации SO_2 при одновременном снижении pH раствора ниже 2,0, что соответствует именно наличию серной кислоты. Постоянная времени выхода концентрации SO_2 на уровень исходной была настолько велика, что были вынуждены прервать эксперимент.

Наличие кислорода в газовом потоке приводит к изменению кривых поглощения SO_2 и изменению pH на участке после полного использования сорбента. Наблюдается быстрый рост выходной концентрации диоксида серы и выпадение белого осадка, который после отстаивания показывает наличие кристаллов гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

При наличии кислорода в растворе происходит реакция конверсии ионов бисульфита HSO_3^- , которых большинство, в ионы сульфата SO_4^{2-} с дальнейшим повышением кислотности раствора:



а ион кальция будет реагировать с ионом сульфата:



Добавка малого количества диоксида марганца в суспензию приводит к изменению кривой выходной концентрации SO_2 и снижению pH раствора благодаря каталитическому окислению сернистой кислоты в серную. Поэтому воздействие добавки MnO_2 начинает проявляться только при низких значениях pH. При наличии кислорода в газовом потоке использование MnO_2 в схемах мокрой десульфуризации целесообразно только в качестве первой стадии без использования иных реагентов, когда происходит частичное улавливание диоксида серы с образованием сульфата марганца и конверсия сернистой кислоты в серную. На второй стадии при использовании традиционного сорбента легко связать химически активную серную кислоту и доочистить оставшийся в газовом потоке диоксид серы.

Выводы

Диоксид марганца можно отнести к сорбентам в процессе десульфуризации, в результате которой образуется сульфат марганца. Однако скорость процесса мокрой сероочистки на базе MnO_2 намного ниже, чем скорость мокрой извещняковой десульфуризации. Поэтому для повышения его эффективности необходимо увеличить количество MnO_2 в суспензии, например, многократной рециркуляцией.

Использование диоксида марганца в качестве добавки к традиционным сорбентам не дало эффекта из-за большой разницы скоростей реагирования.

Наличие иона Mn^{2+} в растворе как продукта диссоциации сульфата марганца приводит к каталитическому окислению сернистой кислоты в серную кислоту кислородом, проникающим в раствор из газового потока. Этот эффект проявляется при низких значениях pH раствора.

Диоксид марганца можно использовать в двухстадийных процессах сероочистки дымовых газов, когда на первой стадии при вводе MnO_2 происходят частичное связывание SO_2 с образованием сульфата марганца и конверсия сернистой кислоты в серную, на второй – связывание традиционными сорбентами.

Список литературы

1. DIRECTIVE 2001/80/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 23 October 2001 on the limitation of emissions of certain

- pollutants into the air from large combustion plants. Official Journal. L 309. 27.11.2001. — P. 1–21.
2. Про затвердження технологічних нормативів допустимих викидів забруднюючих речовин із теплових установок, номінальна теплова потужність яких перевищує 50 МВт : Наказ Мінприроди від 22.10.08 № 541. — www.menr.gov.ua.
 3. Integrated Pollution Prevention and Control. Reference Document on Best Available Techniques for Large Combustion Plants. European Commission. Institute for Prospective Technological Studies (Seville). — 2006. — July. — 607 p.
 4. Srivastava R.K., Jozewicz W. Flue Gas Desulfurization : The State of the Art // J. Air & Waste Management Assoc. — 2001. — Dec.
 5. Kohl A.I. Gas purification. — Houston : Gulf Publishing Company, 1997. — 1403 p.
 6. Shengyu Liu, Wende Xiao. New Wet Flue Gas Desulfurization Process Using Granular Limestone and Organic Acid Additives // Intern. J. Chem. Reactor Eng. — 2006. — Vol. 4. — Art. A 24.
 7. Розенкноп З.П. Извлечение двуокиси серы из газов. — М.; Л. : Госхимиздат, 1952. — 192 с.
 8. Пейсахов И.Л. Получение серной кислоты из отбросных газов // Хим. пром-сть. — 1950. — № 3. — С. 71.
 9. SU Shi-jun, ZHU Xiao-fan, LIU Yong-jun et al. A pilot-scale jet bubbling reactor for wet flue gas desulfurization with pyrolusite // J. Environ. Sci. — 2005. — Vol. 17, № 7. — P. 827–831.
 10. Can Enviroscrib Clean up in the Multi-pollutant Control Business? // Modern Power Systems. — 2002. — Nov.
 11. Гумницкий Я.М., Дерейко К.О. Теоретический анализ процесса хемисорбционного поглощения газов в трехфазной системе. — Львов : Нац. ун-т «Львов. политехника», 2007.
 12. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. — М. : Мир, 1979. — Ч. 1. — 480 с.

Поступила в редакцию 18.06.12

Volchyn I.A., Karatsuba A.S., Rudenko L.M.

Coal Energy Technology Institute of NASU, Kyiv

Manganese Dioxide Applicability for Flue Gas Cleaning

The experimental studies results of sulfur dioxide absorption process in a laboratory wet bubbling installation where manganese dioxide is used as sorbent or catalyst are adduced. It is displayed that the wet desulphurization based on MnO₂ as adsorbent process velocity is much lower than wet limestone desulphurization. The presence of manganese ion Mn²⁺ in solution as dissociation of manganese sulfate product leads to catalytic oxidation of sulfurous acid to sulfuric acid, oxygen penetrates into the solution from gas stream. The effect appears at low pH of the solution.

Key words: sulfur dioxide, manganese dioxide, absorption, sorbent, catalyst.

Received June 18, 2012